



PCT/PL03/00061

**Z A Ś W I A D C Z E N I E**

AMMONO Sp. z o.o.  
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION  
Tokushima-Ken, Japonia

REC'D 24 FEB 2004

WIPO

PCT

złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 26 czerwca 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt: „Azotkowy laser półprzewodnikowy”.

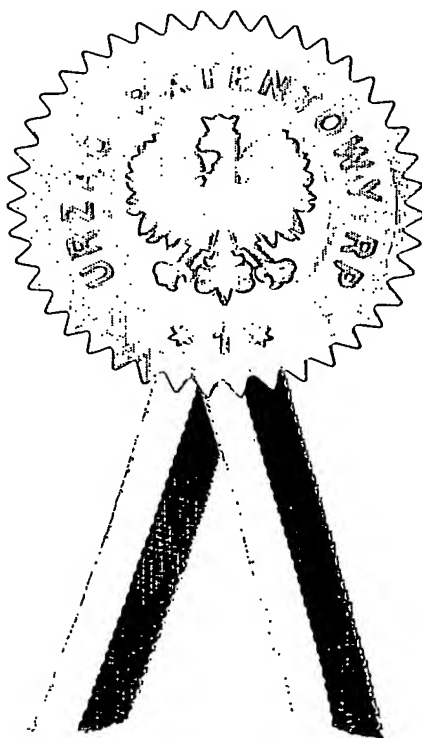
Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 26 czerwca 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-354739

Warszawa, dnia 29 stycznia 2004 r.

z upoważnienia Prezesa

inż. Barbara Zabczyk  
Naczelnik



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

### Azotkowy laser półprzewodnikowy

Przedmiotem wynalazku jest azotkowy laser półprzewodnikowy, ze zwierciadłem rezonatora emitującym promieniowanie pokrytym monokrystaliczną warstwą azotkową.

W dotychczas stosowanych laserach półprzewodnikowych wytwarzanych na bazie półprzewodników z grupy GaAs, wydłużenie czasu życia lasera osiągano dzięki wytwarzaniu na zwierciadłach rezonatora warstw pełniących rolę warstw przeciwdrobnociowych lub tworzących strukturę okna (*ang. window structure*). W azotkowych laserach półprzewodnikowych zwierciadła rezonatora są wytwarzane w wyniku trawienia jonowego RIE (*ang. Reactive Ion Etching*) lub przełamania (*ang. cleavage*) i - z uwagi na zwięźnięcie przerwy energetycznej - absorbują emitowane promieniowanie, w wyniku czego wydziela się ciepło powodujące pogorszenie trwałości laserów wysokiej mocy (ponad 100 mW). Dlatego też proponowano, by w azotkowych laserach półprzewodnikowych wytwarzać strukturę okna poprzez pokrycie zwierciadeł rezonatora warstwą z półprzewodnika o wzorze AlGaInN (Patent nr 249830/1995) lub inną warstwą m.in. z AlN (Patent nr 26442/2002).

Zgodnie z dotychczasowym stanem techniki, aby uzyskać powyższe monokrystaliczne warstwy metodami wzrostu z fazy gazowej, należy zastosować temperaturę wyższą niż 1000°C. Tak wysoka temperatura powoduje uszkodzenie obszaru czynnego wytworzonego z wykorzystywanego dotychczas w laserach azotkowych półprzewodnika azotkowego zawierającego In. Gdy natomiast warstwą azotkową wytwarza się dotychczasowymi sposobami w temperaturze nie powodującej uszkodzenia obszaru czynnego, uzyskiwana warstwa jest amorficzna. Gdy do wytworzenia struktury okna zastosuje się warstwę amorficzną, powoduje ona rozpraszanie emitowanego światła, przez co wiązka laserowa staje się niejednorodna. Ponadto, na skutek

zabarwienia wywołanego amorficznością, następuje absorpcja światła i nagrzewanie zwierciadła, co w konsekwencji prowadzi do jego przyspieszonej degradacji.

Celem obecnego wynalazku jest opracowanie azotkowego lasera półprzewodnikowego ze zwierciadłem rezonatora emitującym promieniowanie pokrytym warstwą azotkową bez pogorszenia parametrów eksploatacyjnych lasera.

Cel ten osiągnięto dzięki opracowaniu azotkowego lasera półprzewodnikowego według wynalazku.

Azotkowy laser półprzewodnikowy zawierający rezonator z obszarem czynnym z półprzewodnika azotkowego pomiędzy azotkową warstwą półprzewodnikową typu n i azotkową warstwą półprzewodnikową typu p, według wynalazku cechuje się tym, że przynajmniej zwierciadło rezonatora emitujące promieniowanie pokryte jest co najmniej monokrystaliczną warstwą azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$ , w którym  $0 \leq x+y \leq 1$ ,  $0 \leq x \leq 1$  i  $0 \leq y \leq 1$ , wytworzoną w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak.

W azotkowym laserze półprzewodnikowym według wynalazku monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  wytworzona została w temperaturze nie powodującej uszkodzenia obszaru czynnego. Korzystnie, warstwa ta na zwierciadle emitującym promieniowanie rezonatora z obszarem czynnym z półprzewodnika azotkowego zawierającego ind wytworzona została w temperaturze niższej niż temperatura otrzymywania obszaru czynnego. Korzystnie, temperatura wytwarzania monokrystalicznej warstwy azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  jest niższa niż  $600^\circ\text{C}$ .

Zgodnie z wynalazkiem monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  ma szerszą przerwę energetyczną niż przerwa energetyczna półprzewodnika azotkowego obszaru czynnego.

Korzystnie, w azotkowym laserze półprzewodnikowym według wynalazku, zwierciadło rezonatora emitujące promieniowanie pokryte jest monokrystaliczną warstwą GaN (azotek o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $x=0$  i  $y=0$ ) lub AlN (azotek o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $x=1$ , zaś  $y=0$ ).

Zgodnie z wynalazkiem monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  może zawierać również pierwiastki takie jak Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Al, Si lub Mn.

Monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  ma w azotkowym laserze półprzewodnikowym według wynalazku korzystnie grubość większą niż 50 angstrémów.

Korzystnie, w azotkowym laserze półprzewodnikowym według wynalazku, obszar czynny ma strukturę wielostudni kwantowej zawierającej przynajmniej jedną z warstw studniowych:  $\text{InGaN}$  lub  $\text{InAlGaN}$ .

Korzystnie, azotkowy laser półprzewodnikowy według wynalazku zawiera monokrystaliczną warstwę azotku wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , wytworzoną po uprzednim pokryciu warstwą maskującą powierzchni innych niż zwierciadło rezonatora emitujące promieniowanie.

Zgodnie z wynalazkiem monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  wytworzona w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak pozwala uniknąć powyższych problemów znanych w stanie techniki, gdyż uzyskiwana jest w temperaturze na tyle niskiej, że nie powoduje uszkodzenia obszaru czynnego.

W przypadku obszaru czynnego z półprzewodnika azotkowego zawierającego  $\text{In}$ , temperatura formowania tegoż obszaru czynnego typowo wynosi około  $900^\circ\text{C}$ . Temperatura wytwarzania monokrystalicznej warstwy azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak jest niższa od  $900^\circ\text{C}$  i typowo jest niższa niż  $600^\circ\text{C}$ , korzystnie jest niższa niż  $550^\circ\text{C}$ . Tak niska temperatura pozwala uniknąć termicznej degradacji obszaru aktywnego zawierającego  $\text{ind} - \text{In}$ .

W azotkowych laserach półprzewodnikowych, rezonator z obszarem czynnym z półprzewodnika azotkowego zawierającego  $\text{In}$ , nazywany falowodem optycznym, składa się z obszaru czynnego i warstwy falowodowej. Istotne jest, aby przynajmniej powierzchnia zwierciadła rezonatora pokryta była monokrystaliczną warstwą azotku. Obszar czynny powinien mieć strukturę pojedynczej studni lub wielostudni kwantowej, zawierającą przynajmniej jedną z warstw studniowych:  $\text{InGaN}$  lub  $\text{InAlGaN}$ .

Monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  na zwierciadle rezonatora emitującym promieniowanie, zgodnie z wynalazkiem ma skład dobrany stosownie do funkcji, jaką ma pełnić ta warstwa.

Przykładowo, w azotkowych laserach półprzewodnikowych w warstwie powierzchniowej przy zwierciadle rezonatora od strony emitującej promieniowanie następuje zwięźenie przerwy energetycznej i – co za tym idzie – zwiększa się absorpcja promieniowania. Skład warstwy monokrystalicznego azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  ustala się więc w taki sposób, by

dzięki tej warstwie rozszerzyć przerwę energetyczną tak, aby absorpcja promieniowania światła przez tę powierzchnię znacznie się zmniejszyła.

Także w przypadku azotkowych laserów półprzewodnikowych, w których obszar czynny rezonatora wykonany jest z półprzewodnika azotkowego nie zawierającego indu, korzystne jest nakładanie na zwierciadło rezonatora monokrystalicznej warstwy azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  w warunkach niskotemperaturowych, w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, dobierając szerokość przerwy energetycznej materiału tej warstwy tak, aby była szersza niż szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika azotkowego obszaru czynnego rezonatora.

W azotkowych laserach półprzewodnikowych według wynalazku grubość monokrystalicznej warstwy azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  powinna wynosić ponad 50 angstrémów.

Zwierciadło rezonatora pokryte monokrystaliczną warstwą azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  może być zgodnie z wynalazkiem także pokryte dodatkowymi warstwami, przykładowo warstwami zwiększającymi wytrzymałość mechaniczną.

Aby uzyskać na zwierciadle rezonatora monokrystaliczną warstwę azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  w odpowiednio niskiej temperaturze, zgodnie z wynalazkiem stosuje się środowisko nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, zgodnie z metodą szczegółowo ujawnioną w polskim opisie patentowym nr PL ..... (zgłoszenie nr P-347918 z dnia 6 czerwca 2001 r.). Jest to metoda wytwarzania monokrystalicznej warstwy azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  na powierzchni zarodka, którą w przypadku obecnego wynalazku stanowi co najmniej zwierciadło rezonatora.

Dzięki zastosowaniu metody krystalizacji w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak możliwe jest wytworzenie monokrystalicznej warstwy azotkowej na zwierciadle rezonatora w temperaturze niższej niż 900°C, korzystnie niższej niż 600°C, a najkorzystniej - niższej niż 550°C. Metoda ta jest realizowana w autoklawach wysokociśnieniowych zrobionych typowo ze stopów niklu. Dlatego też, na skutek przechodzenia składników stopu do nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, wytworzona monokrystaliczna warstwa azotkowa zawiera również pierwiastki takie jak Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Al, Si lub Mn.

Azotkowe lasery półprzewodnikowe mogą być produkowane na podłożu z półprzewodnika azotkowego. Mogą być również wytwarzane na podłożach wieloskładnikowych, na przykład takich, w których na płycie wykonanej z szafiru, spinelu, ZnO, SiC lub Si - po odpowiedniej obróbce -

przynajmniej na jednej stronie wytworzona została monokrystaliczna warstwa azotkowa. W każdym z tych przypadków monokrystaliczna warstwa azotkowa może być wytworzona w wyniku bocznego narastania. Z uwagi na zastosowanie metody krystalizacji w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, zaleca się użycie podłoża z półprzewodnika azotkowego. W przypadku azotkowych laserów półprzewodnikowych, w których zastosowano podłoże innego rodzaju (o składzie odmiennym od warstwy pokrywającej zwierciadło rezonatora), w trakcie procesu materiał podłoża może ulegać reakcji z nadkrytycznym roztworem zawierającym amoniak. Składniki podłoża zostaną wtedy wprowadzone do środowiska nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, doprowadzając do zanieczyszczenia wytwarzanej monokrystalicznej warstwy azotkowej.

Dlatego też zaleca się, aby przed przystąpieniem do pokrywania zwierciadła rezonatora monokrystaliczną warstwą azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, pokryć pozostałe powierzchnie odpowiednią warstwą maskującą.

Wynalazek jest zilustrowany na załączonym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia przekrój poprzeczny azotkowego lasera półprzewodnikowego według wynalazku, Fig. 2 ilustruje kolejne etapy wytwarzania azotkowego lasera półprzewodnikowego według wynalazku, Fig. 3 przedstawia w przekroju strukturę azotkowego lasera półprzewodnikowego według wynalazku z usuniętymi wszystkimi warstwami innymi niż warstwy azotkowe, zaś Fig. 4-6 ilustrują w przekroju struktury azotkowego lasera półprzewodnikowego, z wybranymi powierzchniami pokrytymi warstwami maskującymi.

W dalszej części przedstawiony zostanie szczegółowy opis przykładów realizacji obecnego wynalazku.

Azotkowy laser półprzewodnikowy według wynalazku uwidoczniony został w przekroju na załączonym rysunku Fig. 1. Na płytce szafirowej 1 osadzono azotkowe warstwy półprzewodnikowe typu n 2 i azotkowe warstwy półprzewodnikowe typu p 4. Między nimi znajduje się obszar czynny 3 w formie wielostudni kwantowej z półprzewodnika azotkowego zawierającego In. Azotkowe warstwy półprzewodnikowe typu n 2 składają się z warstwy podkontaktowej typu n 21, warstwy zapobiegającej pęknięciom 22, warstwy okładkowej (emitera) typu n 23 oraz warstwy falowodowej typu n 24. Azotkowe warstwy półprzewodnikowe typu p 4 składają się z warstwy ograniczającej 41, warstwy falowodowej typu p 42, warstwy okładkowej (emitera) typu p 43 oraz warstwy podkontaktowej typu p 44.

W powyższej konstrukcji, rezonator azotkowego lasera półprzewodnikowego zbudowany jest z wyżej wymienionego obszaru czynnego 3, warstw falowodowych typu n 24 i typu p 42 oraz z warstwy ograniczającej 41. Zwierciadło rezonatora emitujące promieniowanie pokryte jest monokrystaliczną warstwą 5 z azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ . Nałożenie analogicznej warstwy również na zwierciadło rezonatora od strony odbijającej promieniowanie umożliwia ograniczenie jej uszkodzeń wywołanych absorpcją odbijanego promieniowania.

Kolejne fazy produkcji azotkowego lasera półprzewodnikowego zilustrowane zostały na schematycznym rysunku Fig. 2. I tak, na płytce szafirowej 1 osadzona jest wytwarzana w niskich temperaturach warstwa buforowa 11, na której następnie osadzane są kolejno: azotkowa warstwa półprzewodnikowa typu n 2, obszar czynny 3 i azotkowa warstwa półprzewodnikowa typu p 4.

Uzyskaną azotkową strukturę półprzewodnikową poddaje się trawieniu, w wyniku którego odsłonięte zostają zwierciadła rezonatora (Fig. 2-B). Odsłonięte zwierciadła rezonatora pokrywa się monokrystaliczną warstwą azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak. W tym celu podłoże ze strukturą laserową umieszcza się w autoklawie wysokociśnieniowym wraz z materiałem źródłowym, niezbędnym do wytworzenia monokrystalicznej warstwy azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  i z mineralizatorem. Autoklaw zamyka się i wypełnia ciekłym amoniakiem. Roztwór wprowadza się w stan nadkrytyczny poprzez odpowiednią regulację temperatury i ciśnienia.

W tym przypadku krystalizacja monokrystalicznej warstwy azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  następuje na strukturze laserowej (Fig. 2-B) uzyskanej przez naniesienie na płytkę szafirową 1 kolejno: azotkowej warstwy półprzewodnikowej typu n 2, obszaru czynnego 3 i azotkowej warstwy półprzewodnikowej typu p 4. Struktura ta stanowi odpowiednik zarodka krystalizacyjnego, o którym mowa w cytowanym polskim opisie patentowym nr PL ..... (zgłoszenie nr P-347918 z 6 czerwca 2001 r.). Zamiast niej stosować można też struktury, z których usunięto wszystkie warstwy inne niż azotkowe, jak np. szafir (Fig. 3). Można zastosować również struktury laserowe z rezonatorem, w którym tylko zwierciadło odbijające promieniowanie pokryte zostało warstwą maskującą 6 (Fig. 4) lub też struktury z rezonatorem, którego wszystkie powierzchnie oprócz zwierciadła emitującego promieniowanie pokryte zostały warstwą maskującą 6 (Fig. 5), czy wreszcie struktury, w których warstwą maskującą 6 pokryto wyłącznie odsłonięte powierzchnie warstwy szafirowej 1 (Fig. 6). Wyżej

wymieniona warstwa maskująca 6 może być wytworzona z materiału, który albo nie ulega trawieniu w nadkrytycznym roztworze zawierającym amoniak albo też - jeśli ulega trawieniu - nie stanowi niepożądanego domieszki w tworzonej monokrystalicznej warstwie azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ . Tego typu materiałem może być przykładowo metaliczne srebro - Ag.

W wyniku wysokociśnieniowej reakcji w autoklawie, na odsłoniętych powierzchniach struktury laserowej z półprzewodnika azotkowego powstaje monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  (Fig. 2-C).

Wskazana wyżej metoda wytwarzania monokrystalicznej warstwy azotkowej w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak oparta jest na wykorzystaniu ujemnego współczynnika temperaturowego rozpuszczalności związków o wyżej określonym wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym amoniak i jony metali alkalicznych.

Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że określony azotek wykazuje niższą rozpuszczalność w zakresie wysokich temperatur, a wyższą - w niskich temperaturach. Gdy więc wytworzy się w autoklawie strefy wyższych i niższych temperatur, to w strefie niższych temperatur wystąpi rozpuszczanie azotku, zaś w strefie wyższych temperatur - jego krystalizacja. W wyniku wytworzonej konwekcji pomiędzy strefą niższych oraz strefą wyższych temperatur, w komorze reakcyjnej w strefie wyższych temperatur utrzymywane jest odpowiednie przesycenie roztworu, przez co dokonuje się selektywny wzrost azotków na zarodkach.

Struktura laserowa zostaje zatem umieszczona w strefie wyższych temperatur (w strefie krystalizacji), a materiał źródłowy w strefie niższych temperatur autoklawu (w strefie rozpuszczania). W strefie rozpuszczania następuje rozpuszczanie materiału źródłowego. W całym układzie, na skutek różnicy temperatur wytwarzany jest konwekcyjny przepływ masy, w wyniku którego rozpuszczony materiał źródłowy jest transportowany do strefy wyższych temperatur. Z uwagi na niższą rozpuszczalność w wyższych temperaturach, nadkrytyczny roztwór staje się przesycony w strefie krystalizacji, w rezultacie czego rozpuszczony materiał źródłowy ulega krystalizacji na umieszczonej w tej strefie strukturze laserowej. W wyniku tak rozumianej krystalizacji powstaje monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , będąca istotnym elementem niniejszego wynalazku. Ponadto, cechą charakterystyczną tej metody w porównaniu z metodami wytwarzania warstw azotkowych z fazy gazowej w temperaturze ponad  $900^\circ\text{C}$ , jest fakt, iż pozwala ona na wytwarzanie monokrystalicznych warstw



azotkowych w temperaturach znacząco niższych niż owe 900°C, korzystnie w temperaturach niższych niż 600°C, a najkorzystniej niższych niż 550°C. Dzięki temu na strukturze laserowej umieszczonej w strefie wysokich temperatur nie dochodzi do termicznej degradacji obszaru czynnego z półprzewodnika azotkowego zawierającego In.

W korzystnym przykładzie realizacji wynalazku, jako materiał źródłowy można użyć GaN lub jego prekursor. GaN może być stosowany w formie płytek uzyskanych metodami wzrostu z fazy gazowej, jak np. HVPE (*Halide Vapor Phase Epitaxy*) czy MOCVD (*Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition*), lub też metodą krystalizacji na zarodkach w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak. Jako prekursor azotku galu można stosować związki wybrane spośród azydku galu, amidku galu, metalicznego galu lub ich mieszanin.

W metodzie krystalizacji w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, jako mineralizator stosowane mogą być metale alkaliczne, jak Li, Na, K, Rb, Cs lub związki metali alkalicznych, takie jak wodorki, amidki, imidki, amido-imidki, azotki oraz azydki.

Wyżej wymieniony autoklaw wysokociśnieniowy zbudowany jest typowo ze stopu zawierającego zasadniczo Ni, Cr i Co, ale zawierającego również takie pierwiastki, jak Ti, Fe, Al, Si oraz Mn.

Zgodnie z wynalazkiem zaleca się, by grubość monokrystalicznej warstwy 5 azotku o wzorze ogólnym  $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$  była większa niż 50 angstrémów. Jeśli jej grubość jest mniejsza niż 50 angstrémów, mniejszy będzie także efekt wyrównywania wytrawionej powierzchni. Z kolei górny limit grubości zależy od możliwości realizacyjnych danego wykonawcy.

Ponadto, zgodnie z obecnym wynalazkiem, monokrystaliczna warstwa 5 azotku o wzorze ogólnym  $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$  wytwarzana jest korzystnie na powierzchni pasków i zwierciadeł oraz na powierzchni warstwy podkontaktowej typu n 21, przy czym zaleca się powstrzymać przyrost warstwy 5 powstającej na powierzchni warstwy podkontaktowej typu n 21 na etapie poniżej 2  $\mu m$ , aby nie wypełniła ona paskowego obszaru czynnego.

Dla poprawy efektu wyrównania warstwy 5, zaleca się zgodnie z obecnym wynalazkiem niższą zawartość Al w monokrystalicznej warstwie azotku o wzorze ogólnym  $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ . Tym niemniej, aby poprawić działanie struktury okna, niewielka zawartość Al jest pożądana. Dlatego też zawartość Al nie powinna być zerowa, a warstwę 5 powinien korzystnie stanowić azotek o wzorze  $Al_xGa_{1-x}N$ , w którym  $0 \leq x \leq 0,3$ , a korzystnie  $0 \leq x \leq 0,15$ .

Wytwarzając warstwę 5 na wytrawionych bocznych powierzchniach pasków i na zwierciadłach rezonatora, można doprowadzić je do stanu wysokiej gładkości. Innymi słowy, bezpośrednio po wytrawieniu powierzchnie pasków i zwierciadła mają powierzchnie o stosunkowo dużych nierównościach, a wytworzenie na nich warstwy 5 powoduje wyrównanie nierówności i wygładzenie powierzchni. Ponadto, warstwa 5 może być powłoką jednorodną, ale może się też składać z kilku warstw różniących się składem, zwłaszcza zawartością Al.

Po wytworzeniu warstwy 5, podzespół poddawany jest dalszej typowej obróbce mającej na celu utworzenie grzbietów (*ridge*), które następnie pokrywane są warstwą wypełniającą 70 z  $ZrO_2$ . W szczytowej części grzbietów tworzy się elektrodę typu p 80 tak, aby stykała się z warstwą podkontaktową typu p 43 z zapewnieniem kontaktu omowego. Następnie, na powierzchni warstwy podkontaktowej typu n 21 tworzy się elektrody typu n 90, ułożone równolegle do elektrod typu p. W dalszej kolejności wytwarzane są pola kontaktowe typu p 110 i typu n 120. Ponadto tworzy się powłokę izolacyjną z  $SiO_2 / TiO_2$ , która pokrywa cały element oprócz elektrody typu p i elektrody typu n - i dzięki naprzemiennemu ułożeniu warstw z  $SiO_2$  i  $TiO_2$  pełni przy pobudzaniu lasera funkcję warstwy odbijającej promieniowanie 100. Na koniec, z płytki wycinane są poszczególne lasery półprzewodnikowe. Tak otrzymuje się gotowy azotkowy laser półprzewodnikowy (Fig. 1).

Obecny wynalazek zostanie dodatkowo bliżej objaśniony w poniższych przykładach. Służą one jedynie ilustracji, a wynalazek nie jest ograniczony tylko do poniższych przykładów.

#### Przykład I.

Najpierw w komorze reaktora MOCVD umieszcza się płytkę szafirową 1 o średnicy 2 cali i o powierzchni zorientowanej zasadniczo prostopadle do osi c. Temperaturę ustala się na  $510^\circ C$ . W charakterze gazu nośnego stosowany jest wodór, a gazowymi substratami reakcji są amoniak i TMG (trójmetylogal). Na płytce szafirowej, w warunkach wzrostu niskotemperaturowego, powstaje warstwa buforowa 11 z GaN o grubości 200 angstrémów.

Na warstwie buforowej, osadzone są kolejno następujące warstwy:

- (1) warstwa podkontaktowa o grubości  $4 \mu m$  z GaN typu n, domieszkowanego Si na poziomie  $3 \times 10^{18} / cm^3$ .
- (2) warstwa zapobiegająca pęknięciom o grubości  $1,5 \mu m$  z niedomieszkowanego  $In_{0,06}Ga_{0,94}N$ .

- (3) warstwa okładkowa typu n, w formie supersieci o łącznej grubości 1,2  $\mu\text{m}$ , powstała przez naprzemienne osadzenie warstw z niedomieszkowanego  $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  o grubości 25 angstrémów oraz warstw z GaN typu n, domieszkowanego Si na poziomie  $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ .
- (4) warstwa falowodowa typu n o grubości 0,2  $\mu\text{m}$  z niedomieszkowanego GaN.
- (5) obszar czynny o łącznej grubości 380 angstrémów w formie studni kwantowej o strukturze naprzemiennie osadzonych warstw barierowych i studniowych, przy czym warstwa barierowa jest wytworzona z  $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}$  o grubości 100 angstrémów, a warstwa studniowa to niedomieszkowany  $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$  o grubości 40 angstrémów.
- (6) warstwa ograniczająca typu p o grubości 300 angstrémów z  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$  typu p, domieszkowanego Mg na poziomie  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ .
- (7) warstwa falowodowa typu p o grubości 0,2  $\mu\text{m}$  z niedomieszkowanego GaN.
- (8) warstwa okładkowa typu p w formie supersieci o łącznej grubości 0,6  $\mu\text{m}$ , powstałej przez naprzemienne osadzenie warstw niedomieszkowanego  $\text{Al}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$  o grubości 25 angstrémów oraz warstw niedomieszkowanego GaN o grubości 25 angstrémów.
- (10) warstwa podkontaktowa typu p o grubości 150 angstrémów, z GaN typu p, domieszkowanego Mg na poziomie  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ .

Po osadzeniu powyższych warstw, uzyskane podłoże z azotkową strukturą półprzewodnikową poddaje się wygrzewaniu w urządzeniu MOCVD w atmosferze azotu, w temperaturze 700°C, co dodatkowo obniża oporność azotkowej warstwy półprzewodnikowej typu p.

Po wygrzewaniu, wyjmuje się podłoże z reaktora i wytwarza się na powierzchni najwyżej położonej warstwy podkontaktowej typu p warstwę maskującą w postaci pasków z  $\text{SiO}_2$ . Następnie metodą trawienia jonowego (RIE) wytwarza się równoległe struktury laserowe w formie pasków, odsłaniając przy tym zwierciadła rezonatora oraz powierzchnię warstwy podkontaktowej typu n. Utworzona na powierzchni najwyżej położonej warstwy podkontaktowej typu p warstwa maskująca z  $\text{SiO}_2$  zostaje usunięta metodą mokrego trawienia.

Następnie, podłoże ze strukturą laserową zostaje umieszczone w autoklawie wysokociśnieniowym o objętości ok. 36  $\text{cm}^3$  wraz z materiałem źródłowym w postaci płytek z GaN (ok. 0,5 g) otrzymanych metodą HVPE oraz mineralizatorem w postaci metalicznego Li (ok. 0,036 g) o czystości 3N.

Po napełnieniu amoniakiem (ok. 14,7 g), autoklaw wysokociśnieniowy zostaje szczelnie zamknięty i rozgrzany w piecu dwustrefowym, przy czym maksymalna temperatura wewnątrz autoklawu nie przekracza 550°C. W komorze reakcyjnej autoklawu wprowadza się podział na dwie strefy: strefę krystalizacji i strefę rozpuszczania. W strefie krystalizacji (o temperaturze ok. 550°C) umiejscowione jest podłoże ze strukturą laserową, zaś w strefie rozpuszczania (o temperaturze ok. 450°C) znajduje się materiał źródłowy w postaci płytek z GaN. Szczelnie zamknięty autoklaw jest utrzymywany w stałych warunkach termicznych przez 3 dni.

W podanych warunkach, w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak, na bocznych ścianach pasków oraz na odkrytych powierzchniach warstwy podkontaktowej typu n i warstwy podkontaktowej typu p narasta pożądana monokrystaliczna warstwa azotku galu GaN 5 o grubości ok. 1  $\mu\text{m}$ .

Po utworzeniu na zwierciadle rezonatora warstwy 5 z monokrystalicznego GaN, usuwa się przez trawienie monokrystaliczny GaN powstały na powierzchni najwyżej położonej warstwy podkontaktowej typu p. Następnie, odsłoniętą powierzchnię warstwy podkontaktowej typu p pokrywa się warstwą maskującą w formie pasków z SiO<sub>2</sub> o szerokości 1,5  $\mu\text{m}$  i - kontynuując trawienie w głąb warstwy okładkowej typu p - tworzy się grzbiety (*ridge*) na części paskowej. Trawienie prowadzi się do momentu, aż po obu stronach grzbietów grubość warstwy okładkowej typu p wyniesie 0,1  $\mu\text{m}$ .

W ten sposób powstaje część grzbietowa o szerokości 1,5  $\mu\text{m}$ .

Następnie, stosując metodę rozpylania jonowego (*sputtering*), tworzy się powłokę z ZrO<sub>2</sub> o grubości 0,5  $\mu\text{m}$  tak, by pokrywała powierzchnie pasków od górnej powierzchni warstwy maskującej z SiO<sub>2</sub>.

Po tej obróbce cieplnej, na górnej powierzchni pasków, na bocznych ścianach grzbietów i na powierzchni warstwy okładkowej typu p położonej po obu stronach grzbietów, wytworzona zostaje warstwa wypełniająca 70 w postaci powłoki z ZrO<sub>2</sub>. Powłoka ta pozwala ustabilizować mod boczny w chwili wzbudzania lasera.

Z kolei, na warstwie podkontaktowej typu p wytwarzana jest elektroda typu p 80 w postaci Ni/Au tak, by powstał kontakt omowy, a na warstwie podkontaktowej typu n - elektroda typu n 90 w postaci Ti/Al. Potem płytka półprzewodnikowa z tak przygotowanymi strukturami laserowymi poddawana jest obróbce cieplnej w temperaturze 600°C. Następnie, na elektrody typu p 80 i typu n 90 nakładane są odpowiednie pola kontaktowe w postaci Ni(1000Å)-Ti(1000Å)-Au(8000Å). Po utworzeniu powierzchni odbijającej

promieniowanie 100 w postaci warstw z  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ , gotowe azotkowe lasery półprzewodnikowe zostają wycięte z płytki podłożowej.

Tak uzyskane azotkowe lasery półprzewodnikowe wyposażane są w ciepłowód (*heat sink*). Dzięki podniesieniu progu wystąpienia COD (*Catastrophic Optical Damage*) w wyniku pokrycia zwierciadła rezonatora monokrystaliczną warstwą azotkową 5 obserwuje się, że po wzbudzeniu lasera w trybie pracy ciągłej - przy gęstości prądu progowego  $2,0 \text{ kA/cm}^2$ , mocy wyjściowej  $100 \text{ mW}$  i długości fali światła  $405 \text{ nm}$  – średni czas życia lasera ulega znacznemu wydłużeniu w porównaniu z analogicznymi laserami bez takiej warstwy monokrystalicznej.

#### Przykład II.

W obecnym przykładzie II, warstwą z monokrystalicznego GaN pokryte zostało wyłącznie zwierciadło rezonatora emitujące promieniowanie. Natomiast pozostałe etapy produkcji lasera zostały przeprowadzone tak jak w przykładzie I. Tak wytworzony element laserowy również wyposażono w ciepłowód. Podobnie jak w przykładzie I, średni czas życia lasera przy gęstości prądu progowego  $2,0 \text{ kA/cm}^2$ , mocy wyjściowej  $100 \text{ mW}$  i długości fali światła  $405 \text{ nm}$  uległ wydłużeniu.

#### Przykład III.

W obecnym przykładzie III, po utworzeniu warstwy buforowej na płytce szafirowej, metodą HVPE osadzono warstwę GaN o grubości  $100 \mu\text{m}$ . Następnie, tak samo jak w przykładzie I, utworzono azotkową warstwę półprzewodnikową typu n, obszar czynny i azotkową warstwę półprzewodnikową typu p. Następnie usunięto szafir, uzyskując w ten sposób jednorodne podłoże z GaN. W kolejnych etapach, tak jak w przykładzie I, odsłonięto zwierciadła rezonatora i pokryto je warstwą 5 z monokrystalicznego GaN o grubości  $0,5 \mu\text{m}$  wykryształizowaną w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak. W przypadku tak zbudowanego azotkowego lasera półprzewodnikowego można oczekiwać takiej samej poprawy parametrów, jak w przykładzie I.

#### Przykład IV.

Postępowano jak w przykładzie I, z tą jedynie różnicą że płytkę szafirową pokryto powłoką z metalicznego srebra - Ag. W pozostałych punktach produkcja lasera przebiegała analogicznie jak w przykładzie I.

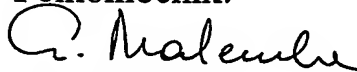
Jak już wyżej wyjaśniono i zgodnie z przedstawionymi wyżej przykładami realizacji wynalazku, szczególnie istotną zaletą azotkowych laserów półprzewodnikowych według wynalazku jest poprawa parametrów eksploatacyjnych laserów, w których pomiędzy azotkową warstwą półprzewodni-

kową typu n i azotkową warstwą półprzewodnikową typu p znajduje się rezonator z obszarem czynnym w postaci półprzewodnika azotkowego zawierającego In. Zgodnie z wynalazkiem, z przeciwległe położonych zwierciadeł rezonatora przynajmniej zwierciadło emitujące promieniowanie pokryte jest warstwą monokrystalicznego azotku o wzorze ogólnym  $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ , otrzymaną w temperaturze na tyle niskiej, że nie powoduje uszkodzenia obszaru czynnego z półprzewodnika azotkowego zawierającego In. Dzięki temu możliwe jest poszerzenie przerwy energetycznej w okolicy zwierciadła emitującego promieniowanie. Pozwala to na ograniczenie absorpcji promieniowania przez zwierciadło i podniesienie progu wystąpienia COD. Dzięki temu wynalazkowi można wytworzyć azotkowe lasery półprzewodnikowe o mocy ponad 100 mW, które cechuje wyższa niezawodność i trwałość.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska,  
Rzecznik patentowy

## Zastrzeżenia patentowe

1. Azotkowy laser półprzewodnikowy zawierający rezonator z obszarem czynnym z półprzewodnika azotkowego pomiędzy azotkową warstwą półprzewodnikową typu n i azotkową warstwą półprzewodnikową typu p, znamienny tym, że przynajmniej zwierciadło rezonatora emitujące promieniowanie pokryte jest co najmniej monokrystaliczną warstwą azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$ , w którym  $0 \leq x+y \leq 1$ ,  $0 \leq x \leq 1$  i  $0 \leq y \leq 1$ , wytworzoną w środowisku nadkrytycznego roztworu zawierającego amoniak.
2. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  została wytworzona w temperaturze nie powodującej uszkodzenia obszaru czynnego.
3. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 2, znamienny tym, że półprzewodnik azotkowy obszaru czynnego zawiera In, a monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  została wytworzona w temperaturze niższej niż temperatura otrzymywania obszaru czynnego.
4. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  została wytworzona w temperaturze niższej niż  $600^\circ\text{C}$ .
5. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$  ma szerszą przerwę energetyczną niż przerwa energetyczna półprzewodnika azotkowego obszaru czynnego.
6. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że zwierciadło emitujące promieniowanie pokryte jest warstwą monokrystalicznego GaN (azotek o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$ ,

gdzie  $x=0$  i  $y=0$ ) lub AlN (azotek o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $x=1$ , zaś  $y=0$ ).

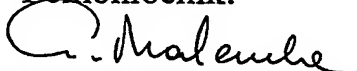
7. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  zawiera również pierwiastki takie jak Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Al, Si lub Mn.
8. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że monokrystaliczna warstwa azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  ma grubość większą niż 50 angstrémów.
9. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że obszar czynny ma strukturę wielostudni kwantowej zawierającej przynajmniej jedną z warstw studniowych: InGaN lub InAlGaN.
10. Azotkowy laser półprzewodnikowy według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera monokrystaliczną warstwę azotku o wzorze ogólnym  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$  wytworzoną po uprzednim pokryciu warstwą maskującą powierzchni innych niż zwierciadło rezonatora emitujące promieniowanie.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.

2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska

Rzecznik patentowy



Fig. 1

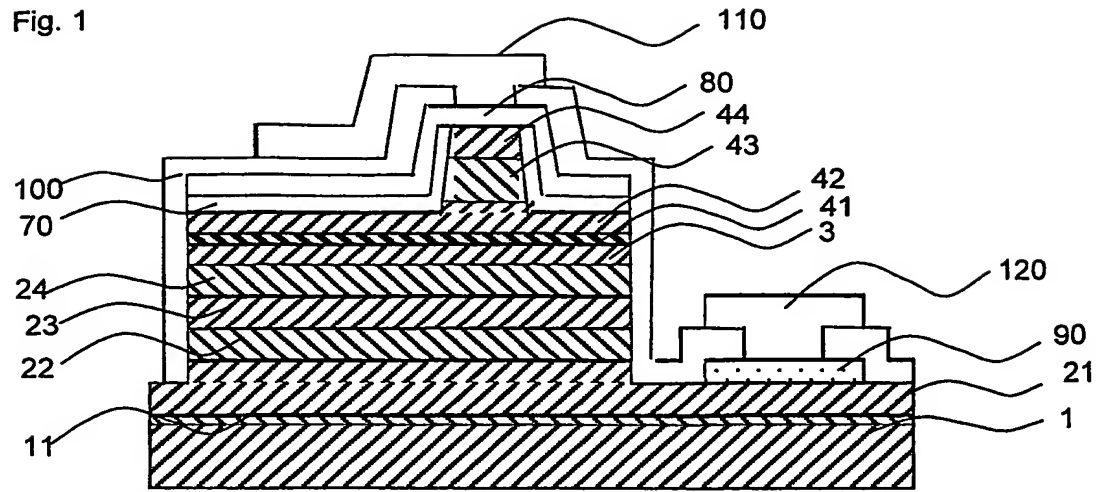


Fig. 2-A

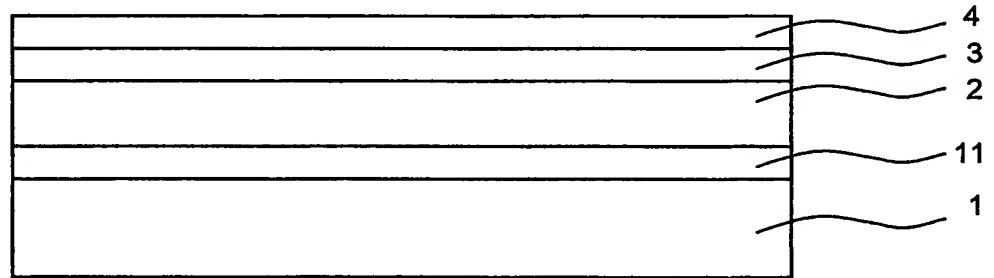


Fig. 2-B

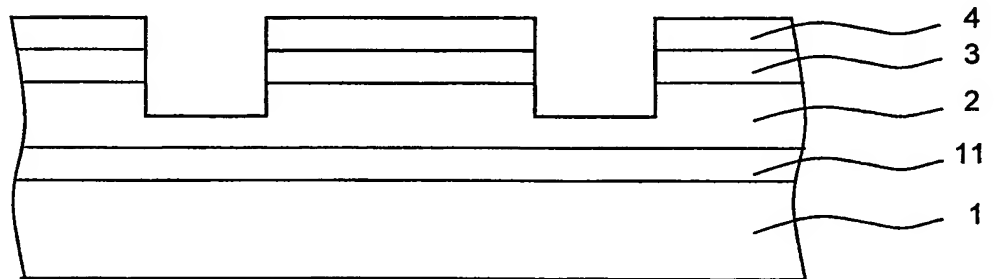
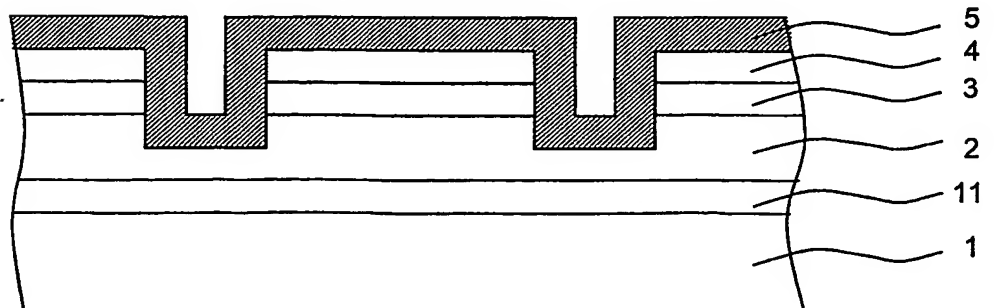


Fig. 2-C



6

Fig. 3

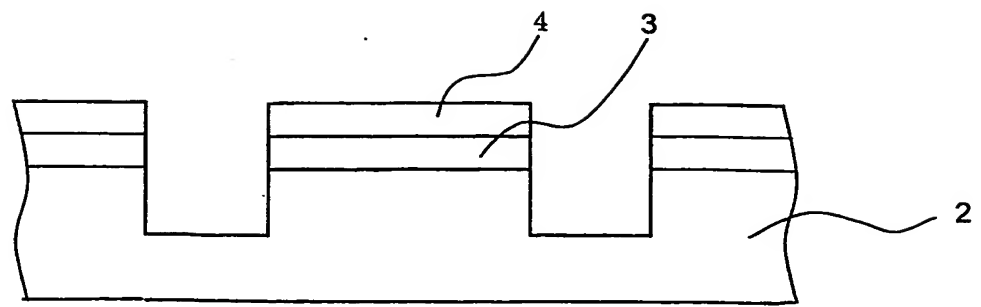


Fig. 4

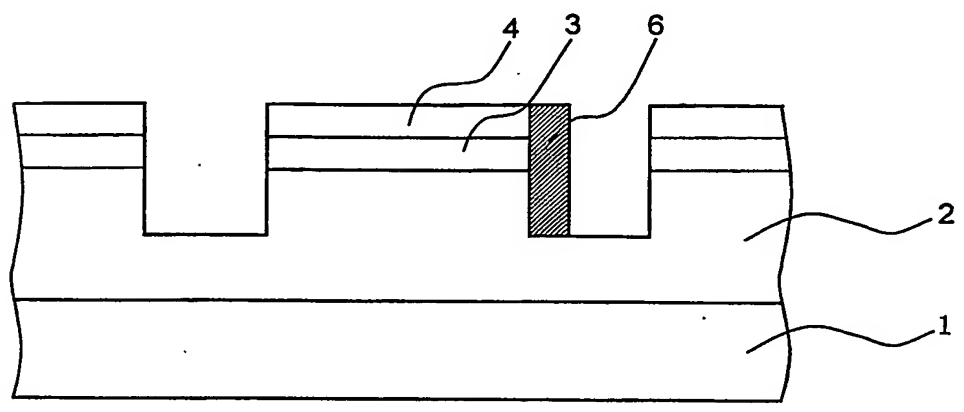


Fig. 5

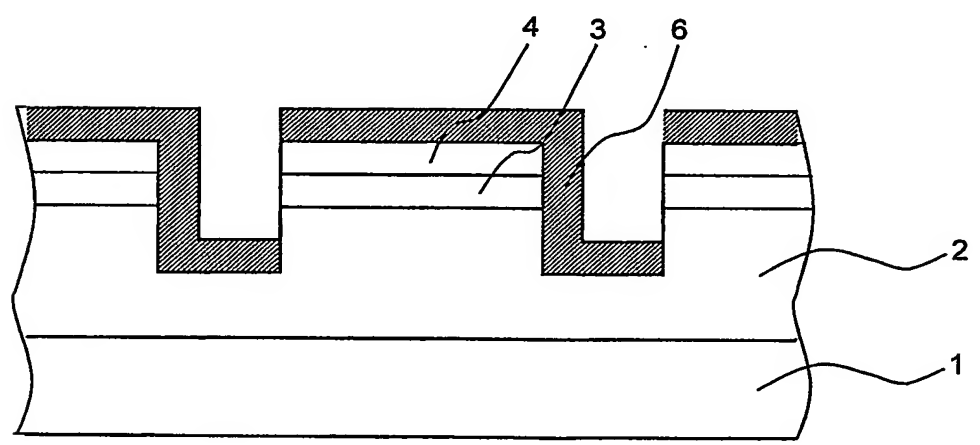
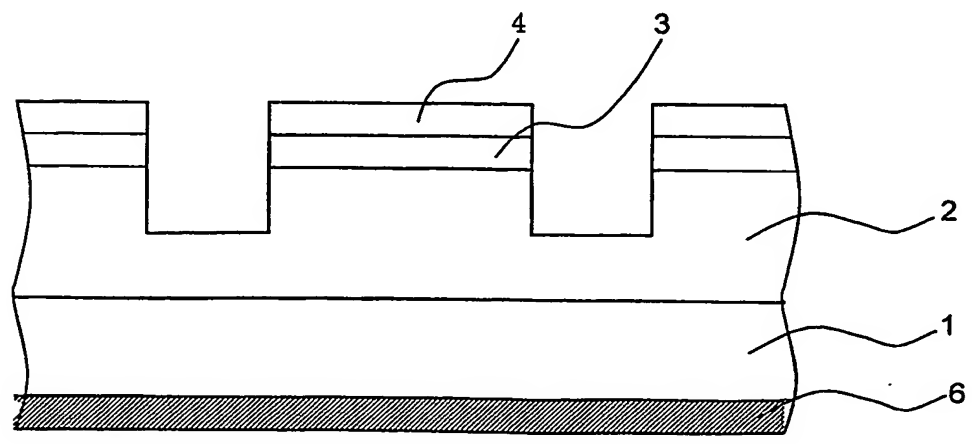


Fig. 6



## Wykaz oznaczników:

1. płytka szafirowa;
2. azotkowa warstwa półprzewodnikowa typu n;
3. obszar czynny;
4. azotkowa warstwa półprzewodnikowa typu p;
5. warstwa monokrystalicznego azotku o wzorze  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;
6. warstwa maskująca;
11. warstwa buforowa;
21. warstwa podkontaktowa typu n;
22. warstwa zapobiegająca pęknięciom;
23. warstwa okładkowa typu n;
24. warstwa falowodowa typu n;
41. warstwa ograniczająca;
42. warstwa falowodowa typu p;
43. warstwa okładkowa typu p;
44. warstwa podkontaktowa typu p;
70. warstwa wypełniająca;
80. elektroda typu p;
90. elektroda typu n;
100. warstwa odbijająca promieniowanie;
110. pole kontaktowe typu p;
120. pole kontaktowe typu n.